

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-016949

(43)Date of publication of application : 25.01.1994

(51)Int.Cl.

C08L101/00

(21)Application number : 05-082343

(71)Applicant : GENERAL ELECTRIC CO <GE>

(22)Date of filing : 09.04.1993

(72)Inventor : KAMBOUR ROGER P
NACHLIS WARREN L
PEARCE ERIC J
CARBECK JEFFREY D

(30)Priority

Priority number : 92 867558 Priority date : 13.04.1992 Priority country : US

(54) BLEND OF LINEAR POLYMER WITH MACROCYCLIC OLIGOMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain compositions containing a dense physical mixture of specified macrocyclic oligomers and linear polymers, having superior flowability, homogeneity and solvent resistance, and being useful for the production of molded materials including films.

CONSTITUTION: The compositions containing (A) 30 to 70 wt.% of not less than one macrocyclic oligomers which are composed mainly of carbon, hydrogen and oxygen such as polycarbonate or poly (alkylenedicarboxylate) oligomers and (B) dense physical mixtures of component A and at least one kind of linear polymers such as styrene-acrylonitrile copolymer which essentially comprise a structural unit different from that of the component A. Resin blends are obtained by heating the compositions under the contact with polymerization initiators of the macrocyclic oligomers.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-16949

(43)公開日 平成6年(1994)1月25日

(51)Int.Cl.⁴

C 0 8 L 101/00

識別記号

L S Y

庁内整理番号

7242-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数15(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平5-82343

(22)出願日 平成5年(1993)4月9日

(31)優先権主張番号 8 6 7 5 5 8

(32)優先日 1992年4月13日

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 390041542

ゼネラル・エレクトリック・カンパニ
GENERAL ELECTRIC CO
MPANYアメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
クタディ、リバーロード、1番(72)発明者
ロジャー・ビーボディ・カムパー
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
クタディ、ローゼンダール・ロード、2572
番

(74)代理人 弁理士 生沼 健二

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 線状ポリマーと大環状オリゴマーのブレンド

(57)【要約】

【目的】 大環状オリゴマーと種々の線状ポリマーとの物理的混合物。

【構成】 環状ポリカーボネート或いはポリ(アルキレンジカルボキシレート)オリゴマー混合物のような大環状オリゴマー組成物と線状ポリマー、特に付加型ポリマーから密に混ざり合っているブレンドが調製される。このブレンドは容易に流動し、多くの場合に均一である。その中の大環状オリゴマーは、有利な諸特性を持つブレンドを提供するために重合することが可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主として炭素、水素および酸素から構成される少なくとも一種の大環状オリゴマーと、該大環状オリゴマーのそれとは異なる構成単位から本質的に成る少なくとも一種の線状ポリマーの密な物理的混合物を含んで成る組成物。

【請求項2】 同じ構成単位を持つが重合度が異なる大環状オリゴマーの混合物を含んで成る請求項1記載の組成物。

【請求項3】 大環状オリゴマーがポリカーボネート又はポリ（アルキレンジカルボキシレート）オリゴマーである請求項2記載の組成物。

【請求項4】 約30乃至70重量%の大環状オリゴマーを含有する請求項3記載の組成物。

【請求項5】 線状ポリマーが付加重合体である請求項4記載の組成物。

【請求項6】 大環状ポリカーボネートオリゴマー混合物を含んで成る請求項5記載の組成物。

【請求項7】 線状ポリマーがスチレン-アクリロニトリル共重合体である請求項6記載の組成物。

【請求項8】 オリゴマー混合物がビスフェノールAのポリカーボネートオリゴマー混合物である請求項7記載の組成物。

【請求項9】 大環状ポリ（アルキレンジカルボキシレート）オリゴマー混合物を含んで成る請求項5記載の組成物。

【請求項10】 ポリ（アルキレンジカルボキシレート）がポリ（ブチレンテレフタレート）である請求項9記載の組成物。

【請求項11】 請求項1記載の組成物を大環状オリゴマーの重合開始剤との接触下で加熱することより成る樹脂ブレンドの製造方法。

【請求項12】 請求項2記載の組成物を大環状オリゴマーの重合開始剤との接触下で加熱することより成る樹脂ブレンドの製造方法。

【請求項13】 請求項5記載の組成物を大環状オリゴマーの重合開始剤との接触下で加熱することより成る樹脂ブレンドの製造方法。

【請求項14】 請求項6記載の組成物を大環状オリゴマーの重合開始剤との接触下で加熱することより成る樹脂ブレンドの製造方法。

【請求項15】 請求項9記載の組成物を大環状オリゴマーの重合開始剤との接触下で加熱することより成る樹脂ブレンドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリマーブレンドに関し、特に線状ポリマーと大環状オリゴマーのブレンドに関する。

【0002】

【従来の技術】 大環状オリゴマーの化学は、過去数百年間に亘って多大な研究の主題であった。（本明細書に於いて使用する用語「大環状」は、その構成単位中のベンゼン環のような環状部分に無関係に、全体として環状構造を持つオリゴマーを示す。）多くのいろいろな分子構造を持つ大環状オリゴマーが知られていて、主要な各種は米国特許第4,844,053号に開示された大環状ポリカーボネートオリゴマー、米国特許第4,829,144号の大環状ポリエステル就中ポリアリールエステルオリゴマー及び製法が米国特許第5,039,783号の主題となっている大環状ポリ（アルキレンジカルボキシレート）オリゴマーである。

【0003】 大環状オリゴマーの各種の反応に関する更に多数の特許が存在している。このオリゴマーは、ある種の触媒と共に加熱して重合でき、他のポリマーと共重合でき、架橋或いはまた架橋された物質の形成に使用できる。このように、その大環状オリゴマーとポリマーを含めた他の反応物との組み合わせを含む反応に関して、多くの技術が存在する。

【0004】

【発明の目的】 本発明は、大環状オリゴマーは数多くのタイプの線状ポリマーと物理的に混合しているような使い道の可能性を持ったブレンドを形成できるという発見に基づいている。不均質ブレンドも本発明の範囲内であるが、本発明のブレンドは容易に流動し、多くの場合に均質である。これらのブレンドは、多くの場合に、そのブレンドの大環状オリゴマーのそれと線状ポリマー成分のその中間のガラス転移温度を持つ。使用される大環状オリゴマーと線状ポリマーに依って、大環状オリゴマーの重合が耐溶剤性のような有利な特性を持つポリマーブレンドを提供し得る。

【0005】

【発明の概要】 本発明の一面には、主として炭素、水素および酸素から構成される少なくとも一種の大環状オリゴマーと、該大環状オリゴマーのそれとは異なる構成単位から本質的に成る少なくとも一種の線状ポリマーの密な物理的混合物を含んで成る組成物が含まれる。

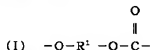
【0006】 任意の既知の大環状オリゴマーが本発明の方法に使用されてよい。唯一の制限は、オリゴマーが主として炭素、水素および酸素から構成されるということである。それ故に、（例えば）環状ポリジオルガノシロキサンオリゴマーは考慮の対象外である。含まれるのは、前記の米国特許第4,844,053号、米国特許第4,829,144号及び米国特許第5,039,783号に開示されたポリカーボネート、ポリアリールエステル及びポリ（アルキレンジカルボキシレート）オリゴマーである。このタイプのオリゴマーは米国特許第4,920,200号及び米国特許第4,980,453号に開示されている。その他、米国特許第4,698,998号の大環状ヘテロカーボネート類が使用され

てよく、それらはカーボネート構成単位を、アミド、エステル、エーテル、エーテルイミド、エーテルケトン、エーテルエステル、エーテルスルホン、ウレタン、ユレア、アミドイミド、スルフィド、スルホン、オルソカーボネート、オルソエステル、スルホンアミド、イミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、リン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスホルアミド、ホスホン酸エステル及びホスファゼン基のような部分を含む単位と共に含む。

【0007】それに加えて、カーボネートやエステル構成単位以外を含む大環状オリゴマー分子の各種が使用されてよい。この多くは、特にスピロ(ビス)インダン部分を含み、米国特許第4,980,453号に開示されている。これらは、大環状ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルケトン及びポリエーテルスルホンを含む。これら的大環状オリゴマーを開示する前記の特許は本明細書中に参考文献として取り入れられている。オリゴマーを互いに分離する必要がなく、製造に好都合であるので、同じ構成単位を持つ異なる重合度を持つ大環状オリゴマーの混合物が最もよく使用される。その上、これらは液状に於いて一般に低い粘度を持ち、従って扱い易い。

【0008】大抵の場合、本発明に使用される好ましい大環状オリゴマー組成物は、大環状ポリカーボネートとポリ(アルキレンジカルボキシレート)オリゴマーである。これらのタイプのオリゴマーは、殊に大環状オリゴマーが重合して線状ポリカーボネートとポリエステルに成った後は、それらを配合する組成物に特に有利な特性を付与する。

【0009】適する大環状ポリカーボネートオリゴマー組成物には、式

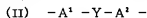


の構成単位の複数を含有するものが含まれ、式中、 R^1 値の総数の少なくとも約60%は二個の芳香族有機基で、その残りは脂肪族、脂環族又は芳香族有機基である。このような組成物は、二重体、三重体、四重体並びに環状ポリカーボネートオリゴマーの混合物を含む。

【0010】 R^1 値は夫々異なっているが、通常は同一であり、脂肪族、脂環族、芳香族又はその混合であってよく、脂肪族や脂環族のものは、一般に約8個までの炭素原子を含む。適する R^1 値は、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ヘキサメチレン、ドデカメチレン、1,4-(2-ブチレン)、1,10-(2-エチルデシレン)、1,3-シクロペンチレン、1,3-シクロヘキシル、1,4-シクロヘキシル、m-フェニレン、p-フェニレン、4,4'-ビフェニレン、2,2'-ビス(4-フェニレン)プロパン、ベンゼン-1,4-ジメチレン(これはエチレン基

のビニログであって類似の特性を持つ)及び開示がまた本明細書中に参考文献として取り入れられている米国特許第4,217,438号に名称又は式(概括的および具体的)で示されているジヒドロキシ化合物に相当するもののような類似の基を含む。また含まれるのは、非炭化水素部分を含有する基である。これらは、クロロ、ニトロ、アルコキシ等のような置換基及びチオ、スルホキシ、スルホン、エステル、アミド、エーテルおよびカルボニルのような連結基であってよい。しかし、最も多くの場合は、全ての R^1 基は炭化水素基である。

【0011】好ましくは、環状オリゴマー混合物中の R^1 値総数の少なくとも約80%、最も好ましくは R^1 値の全てが芳香族である。その芳香族 R^1 基は、好ましくは式

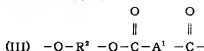


を持ち、式中、 A^1 と A^2 の夫々は単環式二価芳香族基でYは一個又は二個の原子が A^1 と A^2 を分離している橋かけ基である。式IIに於ける自由原子価結合はYに対して通常は A^1 と A^2 のメタ又はパラ位置にある。

【0012】式IIで、 A^1 と A^2 値は、非置換フェニレン又はその置換誘導体であって、例示的な置換基(一種又はそれ以上)はアルキル、アルケニル、ハロ(特にクロロ及び/又はブロモ)、ニトロ、アルコキシ等である。非置換フェニレン基が好まれる。好ましくは、 A^1 と A^2 が共にp-フェニレンである。但し、双方がo-又はm-フェニレン、或いは一方がo-又はm-フェニレンで他方がp-フェニレンであってよい。

【0013】橋かけ基Yは、一個又は二個の原子、好ましくは一個の原子が A^1 と A^2 を分離している橋かけ基である。それは最も多くの場合に炭化水素基であり、特にメチレン、シクロヘキシルメチレン、2-[2,2,1]-ビシクロヘプタリルメチレン、エチレン、イソプロピリデン、ネオペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロペンタデシリデン、シクロデシリデン又はアダマンチリデン、特にgem-アルキレン(アルキリデン)基のような飽和基である。しかし、不飽和基および炭素と水素以外の原子を含む基、例えば2,2-ジクロロエチリデン、カルボニル、フタリリデン、オキシ、チオ、スルホキシおよびスルホンもまた含まれる。入手の容易さと本発明の目的への格別の適合性の故に、式IIの好ましい基は、ビスフェノールA由来しYがイソプロピリデンで A^1 と A^2 が共にp-フェニレンである2,2'-ビス(4-フェニレン)プロパン基である。

【0014】適する大環状ポリ(アルキレンジカルボネート)オリゴマーには、式



の構成単位を含有するものが含まれ、式中、 R^2 は原子数が約2乃至8の直鎖を含むアルキレン又はモノ或いは

ポリオキシアルキレン基で、A' は前に定義された通りである。最も多くの場合、R' は炭素原子数が2乃至6のアルキレン基、特にエチレン又はテトラメチレンで、A' はm-又はp-フェニレンである。

【0015】上で定義されたタイプの大環状オリゴマー混合物、特にポリカーボネートとポリエステルオリゴマーは、通常、重合度2乃至約30、好ましくは約20まで、そして主要部分が約12まで、更に大きな部分が約15までの重合度を持つオリゴマーから本質的に成る。それらは各種の重合度を持つオリゴマーの混合物であるので、その組成物は、相当する環状三量体のような単一化合物に比べて比較的低い融点を持つ。その環状オリゴマー混合物は、一般に300℃を超える温度、最も多くの場合は225℃を超える温度で液体である。

【0018】そのオリゴマー混合物は、非常に低い割合の線状オリゴマーを含有し、一般に、高々、約5%が存在するに過ぎない。また、好ましくは高分子量の線状ポリマーは僅かしか含まれないか或いは存在しない。このようなポリマーはいずれも、好ましくは、例えばそのポリマーに対する非溶媒による沈降法等の当業界に周知の方法で除去される。

【0017】大環状オリゴマーのそれとは異なる構成単位から本質的に成る任意の線状ポリマーが本発明に使用されてよい。本明細書に於いて使用する用語「線状」は、単一線状鎖、並びに線状配列に少なくとも約50の構成単位を含んでいる分枝鎖ポリマーのことを言う。その線状ポリマーは付加や縮合ポリマーであってよい。線状ポリマーと大環状オリゴマー中の構成単位が異なれば、線状ポリマーは大環状オリゴマーと同じ包括タイプのポリマー（例えば両方がポリカーボネート）であってよい。このように、例えば大環状ビスフェノールA系ポリカーボネートオリゴマーを線状2, 2'-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン系ポリカーボネートと組み合わせ使用することは本発明の範囲内にある。

【0018】線状ポリマーとして使用可能な例示的縮合ポリマーは、ポリエステル、ポリアミド、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリホルマール、ポリフェニレンエーテルおよびポリイミドを含む。しかし、大抵の場合、付加ポリマーが使用される。これらは、フリーラジカル法によって下記のモノマー類から製造されるポリマーを含む：

(1) 不飽和アルコールとそのエステル：アリル、メタリル、クロチル、1-クロロアリル、2-クロロアリル、シナミル、ビニル、メチルビニル、1-フェナリルおよびフエニルアルコール及びこのようなアルコールと酢酸、フェニル酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸及びステアリン酸のような飽和脂肪酸とのエステル、アクリル酸、 α -置換アクリル酸（例えばメタクリル酸、エチルアクリル酸、プロピルアクリル酸等の

ようなアルキルアクリル酸およびフェニルアクリル酸のようなアリールアクリル酸を含む）、クロトン酸、オレイン酸、リノール酸及びリノレン酸のような不飽和脂肪酸とのエステル、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸及びセバシン酸のような多塩基酸とのエステル、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、メチレンマロン酸、アセチレンジカルボン酸とアコニツ酸のような不飽和と多塩基酸とのエステル、また芳香族酸、例えば安息香酸、フタル酸、テレフタル酸およびベンゾイルフタル酸とのエステル。

【0019】(2) 不飽和酸（その例は上記の通り）とそのメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、n-ブチル、n-ペンチル、2-エチルヘキシル及びシクロヘキシルアルコールのような低級飽和アルコールとのエステル及びエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール及びトリメチロールプロパンのような飽和と低級多価アルコールとのエステル。

【0020】(3) 不飽和と低級多価アルコール、例えばブテンジオールとその前記の例による飽和及び不飽和の脂肪酸および芳香族の一塩基及び多塩基酸とのエステル(4) 上記の不飽和酸、特にアクリル酸とメタクリル酸のデシルアルコール、イソデシルアルコール、オレイルアルコール、ステアリルアルコール、エポキシ樹脂及びポリブタジエンに由来するポリオールのような高分子量モノヒドロキシ及びポリヒドロキシ物質とのエステル。

【0021】(5) スチレン、o-, m-, p-クロロスチレン、プロモスチレン、フルオロスチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、シアノスチレン；ジ-, トリ-及びテトラクロロスチレン、プロモスチレン、フルオロスチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、シアノスチレン；ビニルナフタレン、ビニルシクロヘキサ-ン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、アールベンゼン、及びビニルフラン、ビニルピリジン、ビニルベンゾフラン、N-ビニルカルバマール、N-ビニルピロリジンおよびN-ビニルオキサゾリンのようなヘテロ環式化合物を含むビニル環状化合物。

【0022】(6) メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、ジアリルエーテル、エチルメタリルエーテル及びアリルエチルエーテルのような不飽和エーテル。

(7) 不飽和ケトン、例えばメチルビニルケトンとエチルビニルケトン。

(8) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-アリルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-アリルカブロラクタム及びジアセトンアクリルアミドのような不飽和アミド。

【0023】(9) 不飽和脂肪族炭化水素、例えばエチ

レン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、イソブレン、2-クロロブタジエン及び α -オレフィン類全般。

(10) 不飽和アルキルハライド、例えばフッ化ビニル、塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニリデン、塩化アリル及び臭化アリル。

(11) 不飽和酸無水物、例えばフレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、ビス-4-シクロヘキサ-1,2-ジカルボン酸及びビスシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物。

【0024】(12) 不飽和ニトリル、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル及び他の置換アクリロニトリル類。

スチレン-アクリロニトリル共重合体(以下では「SAN共重合体」と言う)を線状ポリマー成分として使用すると特に有利な本発明の組成物が調製されることが度々見されている。特に2重量%までのアクリロニトリルを含有するSAN共重合体が大環状ポリカーボネートオリゴマー、特にビスフェノールAのオリゴマーとブレンドされて完全に混和するブレンドが提供されると、得られた組成物は曇ってくるか、相分離を起こす恐れもあるが、実施例8乃至12に記載のように透明なフィルムが得られるであろう。

【0025】本発明の組成物は、任意の適切な緊密混合法で調製されてよい。一般に、溶剤混合法または溶融混合法を用いるのが便利である。溶剤混合法では、 α -ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン及びジメチルスルホキシドのような比較的高沸点の溶剤を使用することが好ましい。溶融混合法が採用される場合でも、場合に依っては大環状オリゴマーとポリマーの双方の共通溶剤の少量を配合し相溶性ブレンドの形成を確実にすることが有利であろう。この目的に対する適当な溶剤は、一般に少なくとも約110℃、好ましくは少なくとも約125℃の混合作業温度を許容するものである。トルエン、キシレンとクロロベンゼンがその例である。

【0026】本発明の組成物では大環状オリゴマーと線状ポリマーの比率は広範囲に変化してよい。一般に、そ

*の大環状オリゴマーは、重量で、約10乃至90%、好ましくは約30乃至70%の量で存在する。本発明の組成物は、その線状ポリマーと大環状オリゴマーからの線状の重合生成物から成る樹脂ブレンドを形成するために、大環状オリゴマーの重合開始剤との接触下で加熱することが可能である。このような樹脂ブレンドを形成する上記の方法は本発明のもう一つの面である。この方法は、例えば、実質的な速度で重合が発生するよりも低い温度で押し出した後で、成形作業中に重合を行うために使用することが可能である。

【0027】ブレンド中に存在する大環状オリゴマーを重合させることで知られる任意の物質が開始剤として使用されてよい。例示的な開始剤は、本明細書中に参考文献として取り入れられている前記の特許並びに他の特許に表示されている。これらは、ブレンド中に存在する大環状オリゴマーの比率に基づいて、通常の量で使用してよい。一般に、その重合開始剤の濃度は、オリゴマーの中の構成単位を基準にして約0.01乃至1.0モル%である。代表的な重合温度は、一般に約250乃至350℃の範囲内にある。

【0028】

【実施例の記載】本発明は以下の実施例で説明される。オリゴマー中の構成単位を基準にしたモル%表示である大環状オリゴマーの重合開始剤の比率を除いて、全ての部は重量%である。

(実施例1乃至7) 環状ポリカーボネートオリゴマーと各種の線状ポリマーの等重量比ブレンドをトリクロロベンゼン中での溶液として調製し、これを注型し溶剤を200乃至210℃の温度で蒸発して薄いフィルムにした。使用した環状ポリカーボネートオリゴマーは、線状ポリマーを含まない150℃のガラス転移温度を持つビスフェノールAのポリカーボネートオリゴマーであった。フィルムを210℃の真空炉で乾燥し、透明性を検査した。結果は表1に示されている。

【0029】

【表1】

表 1

実施例	線状ポリマー	フィルム状態
1	ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル) 固有粘度0.49 dl/g (CHCl ₃ , 25℃)	透明
2	ポリスチレン、重量平均分子量350,000	透明
3	m-フェニレンジアミンと2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)]プロパン二無水物からのポリエーテルイミド固有粘度0.48 dl/g	透明
4	ウエストレイク プラスチック (Westlake Plastics) からのビスフェノールAポリスルホン、数平均分子量25,000	透明
5	2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-ジクロロエチレンポリカーボネート、固有粘度0.52 dl/g	透明

9	10
6	2, 2-ビス (3, 4-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパノリカーボネート、固有粘度0.57dl/g 透明
7	ポリ (メチルメタクリレート)、重量平均分子量 93, 000 *

*最初は透明、炉での乾燥が長くなると曇って来た。

(実施例8乃至12) 実施例1乃至7の手順に従って、*としてフィルムにした。その結果を表IIに示されている。これらの例で採用した大環状ビスフェノールA型ポリカーボネートオリゴマーと各種のSAN共重合体の等重量比ブレンドをトリクロロベンゼンに溶かし、これを注型*

表 II

実施例	SAN		フィルム状態
	分子量	アクリロニトリル%	
8	110, 000	15.5	透明
9	115, 000	25.7	透明
10	100, 000	28.7	曇り
11	95, 000	30.6	**
12	130, 000	35	***

*最初は透明、炉での乾燥が長くなると曇って来た。

【0031】***少量のジメチルスルホキシドを添加するまで相分離

アクリロニトリル含有量26重量%までのSAN共重合体で透明なフィルムが形成されることが明らかである。実施例10乃至12に於ける更に高いアクリロニトリル含有量では、程度の異なる曇り或いは相分離が観察された。しかし、そのような比率に於いても、環状オリゴマーと共重合体を別々に溶解してその二つの溶液をフィルムの注型の直前に混合する。或いはその溶液に小さい割合で酢酸を配合して環状オリゴマーの早期重合を引き起こす塩基性の不純物を中和する、或いはその両者を組み合わせた方法により透明なフィルムを形成できた。

(実施例13) 実施例1の大環状ビスフェノールAのポリカーボネートオリゴマーと重量平均分子量118, 000を持ち、アクリロニトリル単位25%を含有するSAN共重合体の等重量をヘリコン (Helicon) ミキサーを用いて230℃で熔融混合した。ガラス転移温度124℃を持つ均一な単一相の物質が得られた。

【0032】ブレンドの溶解レオロジー特性を175, 200及び300℃で測定した。粘度は175及び200℃で実質的に安定であった。300℃では、多分、ブレンド中に存在する塩基性不純物による大環状オリゴマーの重合開始に起因して、約16分後には急速な粘度上昇が認められた。270℃でブレンドにテトラ-*n*-ブチルアンモニウムテトラフルオロボレート0.4モル%添加すると、環状化合物は90秒未満で線状ポリカーボネートに変換された。そのポリカーボネートの重量平※

表 III

実施例	線状ポリマー	T _g °C	
		ポリマー	ブレンド
15	ビスフェノールAのポリホルマル	90	56

※均分子量は31, 800であることが分かった。その樹

20 脂ブレンドは二つのガラス転移温度を示し、これは透過型電子顕微鏡による観察では、初期にはSAN共重合体中の微細なポリカーボネートの分散で構成され、次いで270℃での混合の継続で、25ミクロンを越える粒子サイズのSAN共重合体領域がポリカーボネートマトリックス中に分散されている系にやがて変化するが分かった。

(実施例14) 実施例13のオリゴマーとSAN共重合体ブレンドをテトラ-*n*-ブチルアンモニウムテトラフルオロボレート0.86モル%とドライブレンドし、混合物を260℃で射出成型した。大環状オリゴマーは、重量平均分子量は24, 240を持つ線状ポリカーボネートに完全に変換された。もっと高い分子量のポリカーボネートの樹脂ブレンドは、より低い比率でテトラ-*n*-ブチルアンモニウムテトラフルオロボレートを用いることによって得られた。

(実施例15乃至20) 各種の線状ポリマーと線状ポリマーを含まない大環状ポリ (ブチレンテトラフルオレート) オリゴマーの等重量比ブレンド各種を、*o*-ジクロロベンゼン或いはジメチルアセトアミド溶液から温度200℃でフィルム状に注し、真空中で残留溶剤を除去した後

40 にはフィルムを0℃に急冷することによって調整した。どの場合でも、単一相の透明なフィルムが得られた。用いられた線状ポリマーと、ポリマー単独及びブレンドのガラス転移温度を表IIIに示す。

【0033】

【表3】

11		12
16	ビスフェノールAのポリカーボネート	145 78
17	ポリ(メチルメタクリレート)	100 84
18	m-フェニレンジアミンと2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)]プロパン 二無水物からのポリエーテルイミド	215 95
19	ビスフェノールのポリスルホン	185 74
20	実施例13のSAN	105 60
ブレンド中の大環状ポリ(ブチレンテレフタレート)オリゴマーは、1.0モル%のサリチル酸リチウム、ジ-n-ブチル錫オキシド或いは2, 2-ジ-n-ブチル*10		
*2-錫-1, 3-ジオキサシクロヘプタンと共に加熱して重合することができた。		

フロントページの続き

(72)発明者 ワーレン・リー・ナクリス
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
クタディ、トロイ・ロード、2575番

(72)発明者 エリック・ジョン・ベアス
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、クリフ
トン・パーク、グレナディア・コート、
221番

(72)発明者 ジェフリー・デビス・カーベック
アメリカ合衆国、マサチューセッツ州、カ
ンブリッジ、ヒューロン・アベニュー、
231番